

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-318965

(43)公開日 平成10年(1998)12月4日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

G 0 1 N 27/26  
27/416

識別記号

3 8 1

F I

G 0 1 N 27/26  
27/46

3 8 1 D

3 0 1 N

3 4 1 N

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平9-125235

(22)出願日 平成9年(1997)5月15日

(71)出願人 000005234

富士電機株式会社

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

(72)発明者 磯部 健介

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

(72)発明者 田中 良春

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

(72)発明者 大戸 時喜雄

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

(74)代理人 弁理士 篠部 正治

(54)【発明の名称】 BODバイオセンサ測定装置および同測定装置用標準溶液

(57)【要約】

【課題】BODバイオセンサ測定装置には、グルコースとL-グルタミン酸の等量混合液が校正用標準溶液として用いられているが、標準溶液の調製後時間が経つと劣化が進行して検量線の傾きが変化し、測定精度の低下の原因となる。本発明はこの課題を解決し、精度の高いBODバイオセンサ測定装置を提供することにある。

【解決手段】標準溶液としてグルコースとL-グルタミン酸の等量混合液にアジ化ナトリウムを添加した水溶液を使用する。これは標準溶液中への雑菌の繁殖やかび類の発生を抑制して標準溶液が劣化しないために、BODの測定値が長期間安定しており、長期間の連続測定などが実施可能となった。

【特許請求の範囲】

【請求項１】 バイオセンサを利用して水中のＢＯＤを測定する装置において、校正に使用する標準溶液が、グルコース・Ｌーグルタミン酸等量混合溶液にアジ化ナトリウムを添加することを特徴とするＢＯＤバイオセンサ測定装置。

【請求項２】 請求項１において、バイオセンサが微生物センサであり、酵母菌トリコスボロン・クタネウムを固定化した微生物膜と、溶存酸素電極と、フローセルとから成るＢＯＤバイオセンサ測定装置。

【請求項３】 グルコース・Ｌーグルタミン酸等量混合溶液にアジ化ナトリウムを添加することを特徴とするＢＯＤバイオセンサ測定装置用標準溶液。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】 本発明は、下水処理場、工場、事業所などからの排水、および河川、湖沼などの環境水域における検水を用いて、検水中の有機物汚染の尺度である生物化学的酸素要求量（ＢＯＤ）を、バイオセンサにより測定する装置の校正用に用いる標準溶液の組成に関する。

【０００２】

【従来の技術】 ＢＯＤは、２０℃、５日間という条件で、好気性微生物によって検水中の有機物を資化する際に消費される水中溶存酸素量を $\text{mg/L}$ の単位で表したものであり、最も代表的な水質汚濁の指標として極めて重要なものである。ＢＯＤは通常、日本工業規格（ＪＩＳ Ｋ０１０２）や、日本下水道協会の下水試験方法（１９８４年）により、公定法として手分析によって測定されている。

【０００３】 また、これら手分析によるＢＯＤ測定法とは別に、簡便性、迅速性を特徴とするバイオセンサを用いたＢＯＤの測定法があり、例えば特公昭６１－７２５８号公報などに記載されている。このバイオセンサとして微生物を用いたＢＯＤバイオセンサ測定装置は、排水中のＢＯＤを約２０～４０分程度で測定することができる非常に有効なＢＯＤ測定方法であり、平成２年には日本工業規格「ＪＩＳ Ｋ３６０２：微生物電極による生物化学的酸素要求量（ＢＯＤ。）計測器」に採用され、既に製品化、実用化されている。

【０００４】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記の微生物センサを用いたＢＯＤバイオセンサ測定装置は、校正に用いる標準溶液の経時変化が大きいという問題点がある。即ち、校正用標準溶液は、調製後に時間が経つと共に劣化が進行し、ＢＯＤとして測定される有機物の濃度が減少してしまう。このため、調製後長時間置いた標準溶液では、調整直後のものに比べてＢＯＤバイオセンサ測定装置の出力が低下し、検量線の傾きが低下する結果、検水の測定値が正常値より上昇し、また測定精度

が悪化してしまう。したがって、長期間連続的に測定を続ける必要がある場合には、校正用標準溶液を新しく調製し直したものに頻繁に交換しなければならない。これは測定装置の操作に手間がかかるということであり、また測定精度も問題があるため、厳密にはこの測定装置では、長期間連続の測定ができないことになる。

【０００５】

【課題を解決するための手段】 ＢＯＤ標準溶液の劣化を防ぐという上記の問題を解決するために、本発明では、アジ化ナトリウムを添加したグルコース・グルタミン酸標準溶液をＢＯＤバイオセンサ測定装置用標準溶液とすることとする。このアジ化ナトリウムを従来のグルコース・Ｌーグルタミン酸等量混合溶液に添加することによって、標準溶液中での雑菌の繁殖や、かび類の発生を抑制することができる。この結果、標準溶液中のＢＯＤ濃度の低下が抑制され、精度の良いＢＯＤ測定が可能となる。さらに、標準溶液を調製し直す頻度も少なくでき、長期間の連続測定にも適用が可能となる。

【０００６】

【発明の実施の形態】 以下、本発明をＢＯＤバイオセンサ測定装置を用いた実施例にもとづき説明する。図１はＢＯＤバイオセンサ測定装置の要部構成の一例を示す模式図である。この測定装置は、容器に貯蔵された測定、校正、洗浄、緩衝用の５種類の溶液と、送液制御用の電磁弁、送液ポンプ、エアポンプと、測定系としての微生物センサ、恒温槽、熱交換器と、制御部、表示部、記録計とから構成されている。

【０００７】 図１において、同一組成で濃度の異なる２種類の校正用標準溶液１Ａ、標準溶液１Ｂ、洗浄液２、検水３、緩衝溶液４をそれぞれの容器に満たしておき、制御部１４のプログラムに従って、標準溶液１Ａ、１Ｂ、洗浄液２、測定検水３、のそれぞれの溶液の流路に設けた電磁弁５Ａ～５Ｄを切り替えて、選択した一種類の溶液と、緩衝溶液４とを、送液ポンプ６Ａおよび６Ｂを用いて混合し、エアポンプ７からのエアにより送液中の溶存酸素を飽和させる。

【０００８】 この時使用する校正用標準溶液１Ａと１Ｂは、ＪＩＳ Ｋ０１０２の手分析法および日本下水道協会の下水試験方法で定められたＢＯＤ標準溶液であり、グルコースとＬーグルタミン酸の等量混合液である（以下、従来の標準溶液と記載する）。この標準溶液は微生物センサ１０の検量線の作成に用いられる。また、洗浄液２は配管系に残った標準溶液１Ａ、１Ｂや検水３の洗浄と、微生物センサ１０の出力を内生呼吸（餌の無い）状態に戻すために用い、他の溶液を送液して測定が終了する都度、洗浄液２を送って配管系を洗浄する。

【０００９】 微生物センサ１０は、微生物を多孔質膜に固定化した微生物膜１２と、溶存酸素電極１１およびフローセル１３とから成り、測定時の溶液の温度を一定にする熱交換器９と共に、設定温度に温度制御された恒温

槽 8 内に組込んである。溶存酸素が飽和状態の溶液は、エアと共に恒温槽 8 内の熱交換器 9 を通過し、設定温度に保たれた後、微生物センサ 10 へ送られる。ここで、多孔質膜に固定化された微生物と溶存酸素電極とによって、送液された溶液中の有機物を資化する際に消費される溶存酸素量（呼吸量）に応じた電気信号（電圧または電流）を出力する。この時、消費される溶存酸素量は測定溶液中の有機物量と比例するので、あらかじめ 2 種類の濃度既知の BOD 標準溶液を測定して検量線を作成しておき、これに対して測定検水を測定したときの電気出力信号を、制御部 14 により比較、演算して測定検水の BOD 濃度を算出し、一連のデータを表示部 15 に表示し、また記録部 14 で印字する。

【0010】制御部 14 のプログラムは次の通りである。最初に微生物センサ 10 の出力を標準状態にするために、洗浄液 2 を送り出すように電磁弁 5C を開く。標準状態になった時や、既に標準状態になっている時には、電磁弁 5A、5C、5B、5C がこの順で開いて、2 種類の濃度の標準溶液 1A、1B や洗浄液 2 を送り、校正のための測定と洗浄を行う。その後、原点とこの 2 種類の校正値を用いて検量線を作成すると共に、データを表示部 15 に表示し、また記録部 14 で印字する。

【0011】次に検水 3 を電磁弁 5D を開いて送液し、濃度未知の検水 3 の BOD 濃度を検量線から演算してデータを表示部 15 に表示し、また記録部 14 で印字する。設定した回数の検水測定が終わり、センサ出力が標準状態になった時点で再び校正を開始する。これらのそれぞれの測定の間には、必ず洗浄液 2 を送液して微生物センサ 10 の出力を内生呼吸状態に戻している。各バルブの開閉時間、および検水の測定回数などの設定は、プログラムの調整で容易に変更することができる。

【0012】以上の構成の装置を用いて、従来の BOD 値  $33\text{mg/L}$  の標準溶液を連続して測定した結果を図 2 の破線に示す。図 2 では、本発明の標準溶液との差を明確にするために初期のセンサ出力で規格化した値とセンサ連続運転日数との関係で示した。破線で示した従来の標準溶液では、4 日目から劣化によるセンサ出力低下が始まり、9 日目で初期のセンサ出力の 50% 以下に減少してしまうことがわかる。一方、本発明の  $1\text{mM}$ -アジ化ナトリウムを添加した BOD  $33\text{mg/L}$  標準溶液を適用した場合は、図 2 の実線で示すように 20 日以上経過してもセンサ出力は初期の 70% 以上を保持している。

【0013】このような標準溶液の劣化の原因として考

えられるものに、標準溶液中への雑菌の繁殖やかび類の発生が考えられる。雑菌の繁殖やかび類の発生を抑制するものにはアジ化ナトリウム、銅錯塩（ボルドー液）、サリチル酸、多硫化カルシウムがあるが、本発明者らはアジ化ナトリウムについては BOD バイオセンサの微生物膜に用いる微生物である前述の *JIS K3602* で既定されている酵母菌トリコスボロン・クタネウムに対する影響を与えないことを実験により確認している。このため、アジ化ナトリウムが BOD 標準溶液の劣化の抑制に効果があると認められる。

【0014】

【発明の効果】BOD バイオセンサに用いる従来の標準溶液は劣化の進行が早く、連続運転を行うためには 3 日おき程度の頻繁な試薬交換が必要であり、また、間欠運転を行う場合でも、測定精度を保つためには標準溶液の交換が重要な項目となる。しかし、本発明の標準溶液を適用すれば、標準溶液の劣化が低減されるので、標準溶液の再調整や、交換の頻度を低減させ、長時間連続的に安定な測定を実施することができる。

【図面の簡単な説明】

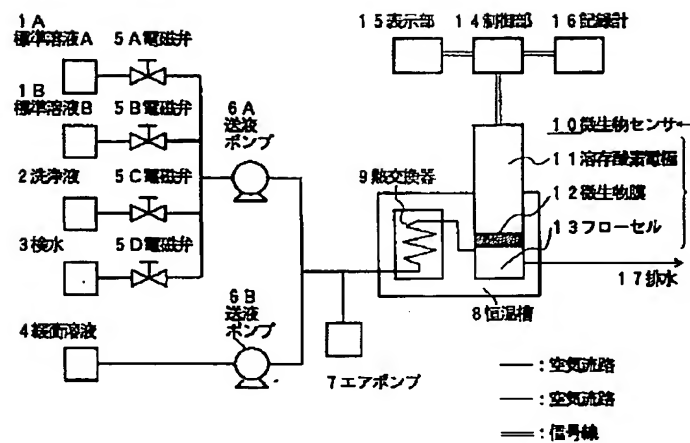
【図 1】BOD バイオセンサ測定装置の要部構成の一例を示す模式図

【図 2】本発明の標準溶液と従来の標準溶液を適用した場合の BOD バイオセンサ測定装置の出力比較図

【符号の説明】

1A:	校正用標準溶液 A
1B:	校正用標準溶液 B
2:	洗浄液
3:	検水
4:	緩衝溶液
5A~5D:	電磁弁
6A~6B:	送液ポンプ
7:	エアポンプ
8:	恒温槽
9:	熱交換器
10:	微生物センサ
11:	溶存酸素電極
12:	微生物膜（酵母菌トリコスボロン・クタネウム）
13:	フローセル
14:	制御部
15:	表示部
16:	記録計
17:	排水

【図1】



【図2】

